



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 642 576 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**10.07.1996 Patentblatt 1996/28**

(51) Int Cl. 6: **C11D 17/06, C11D 11/00**

(21) Anmeldenummer: **93909975.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP93/01191**

(22) Anmeldetag: **13.05.1993**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 93/23523 (25.11.1993 Gazette 1993/28)**

### (54) VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG EINES GRANULAREN WASCH- UND/ODER REINIGUNGSMITTELS

CONTINUOUS PRODUCTION PROCESS OF A GRANULATED WASHING AND/OR CLEANING AGENT

PROCEDE DE FABRICATION CONTINUE D'UN DETERGENT ET/OU D'UN NETTOYANT GRANULAIRE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR GB IT NL**

- BEAUJEAN, Hans-Josef  
D-41539 Dormagen (DE)
- HOLDERBAUM, Thomas  
D-4019 Monheim (DE)
- JACOBS, Jochen  
D-5600 Wuppertal (DE)

(30) Priorität: **21.05.1992 DE 4216774**

### (56) Entgegenhaltungen:

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.03.1995 Patentblatt 1995/11**

- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| <b>EP-A- 0 367 339</b> | <b>EP-A- 0 368 137</b> |
| <b>EP-A- 0 390 251</b> | <b>EP-A- 0 420 317</b> |
| <b>FR-A- 2 568 584</b> |                        |

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft  
auf Aktien  
40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  

- KRUSE, Hans-Friedrich  
D-4052 Korschenbroich 2 (DE)

EP 0 642 576 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von granularen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, wobei durch geeignet gewählte Verfahrensbedingungen nicht-staubende und nicht-fettende Granulate erhalten werden, die vorzugsweise ein Schüttgewicht zwischen 600 und 1000 g/l aufweisen.

Der Stand der Technik kennt eine Reihe von Vorschlägen zur batchweisen oder kontinuierlichen Herstellung von verdichteten Granulaten. Dabei werden entweder schnelllaufende, hochtourige Mischer/Granulatoren eingesetzt, oder es werden zwei Mischer/Granulatoren hintereinandergeschaltet, wobei der erste Mischer/Granulator ein schnelllaufender, hochtouriger Mischer/Granulator und der zweite Mischer/Granulator ein langsamlaufender, niedertouriger Mischer/Granulator ist. So werden Granulierungen in einem schnelllaufenden, hochtourigen Mischer/Granulator beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen 351 937 und 339 996 offenbart.

Verfahren, in denen ein schnelllaufender, hochtouriger und ein langsamlaufender, niedertouriger Mischer/Granulator hintereinandergeschaltet werden, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 420 317 und in der europäischen Patentanmeldung 390 251 beschrieben. Dabei erfolgt gemäß der Lehre der EP-A-420 317 in dem schnelllaufenden Mischer/Granulator zunächst die Neutralisation von Aniontensiden in ihrer Säureform, die dann mit weiteren Bestandteilen in Granulate überführt werden. Diese Granulate liegen in einem plastischen Zustand vor und werden in dem langsamlaufenden Mischer/Granulator deformiert, wodurch eine Verdichtung eintritt. Den Abschluß des Verfahrens bildet ein Trocknungs- oder Kühlungsschritt. Die EP-A-390 251 beschreibt ein zweistufiges Granulierverfahren, bei dem 0,1 bis 40 Gew.-% des festen Ausgangsmaterials nach der ersten Granulierstufe (schnelllaufender Mischer/Granulator) und ggf. während der zweiten Granulierstufe (langsamlaufender Mischer/Granulator) zugesetzt wird.

Diesen bekannten Verfahren ist gemeinsam, daß die nach ihnen erhaltenen Granulate zwar ein Schüttgewicht zwischen etwa 600 und 900 g/l aufweisen, jedoch zum Verbacken, Verkleben und Verfetten neigen, wenn die Verfahren nicht nahezu wasserfrei und/oder im wesentlichen frei von nichtionischen Tensiden und/oder in einem bestimmten Temperaturbereich durchgeführt werden. Außerdem kann das Schüttgewicht nur in geringem Maße gezielt eingestellt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung nicht-staubender und nicht-fettender, nicht zu Verbacken und zu Verkleben neigender granulärer Wasch- und/oder Reinigungsmittel, welche Aniontenside und Niotenside in substantiellen Mengen enthalten, bereitzustellen. Dieses Verfahren sollte es außerdem erlauben, sowohl das Schüttgewicht der Granulate gezielt einzustellen, als auch Granulate mit einem relativ geringen Grobkomanteil herzustellen.

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines granulären Waschmittels und/oder Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht durch eine zweistufige Granulierung in zwei hintereinandergeschalteten Mischem/Granulatoren, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten, niedertourigen Mischer/Granulator, der vom Produkt horizontal durchflossen wird und in dem die Granulation bei Umfangsgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge zwischen 2 m/s und 7 m/s möglich ist, 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator, der von der zu granulierenden Mischung vertikal durchflossen wird und dessen Mischwerkzeuge mit Umfangsgeschwindigkeiten von mindestens etwa 8 m/s betrieben werden können, das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird, wobei das entstandene Granulat in dem Umfang plastisch ist, daß es in der zweiten Granulierstufe verdichtend verformbar ist und der Anteil der Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm weniger als 25 Gew.-% beträgt.

Eine Besonderheit des erfundungsgemäßen Verfahrens besteht somit darin, daß in dem zweistufigen Granulierverfahren, in dem ein niedertouriger und ein hochtouriger Mischer/Granulator eingesetzt werden, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren des Standes der Technik der erste Teil der Granulierung in einem niedertourigen Mischer/Granulator und erst der zweite Teil in einem hochtourigen Mischer/Granulator durchgeführt wird, wobei die Verfahrensbedingungen in dem hochtourigen Mischer/Granulator je nach Anforderungen an das gewünschte Granulat so eingestellt werden, daß das im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator entstandene Granulat zwar nicht klebend, aber dennoch in dem Umfang plastisch ist, daß es verdichtend verformbar ist. Dadurch kann der im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator entstandene Anteil an Grobkorngranulaten weitgehend verminder werden, ohne daß es zu einer Vermahlung bzw. Pulverisierung des Grobkornanteils kommt.

Als niedertouriger Mischer/Granulator können in der ersten Granulierstufe alle horizontal vom Produkt durchflossenen Mischem/Granulatoren eingesetzt werden, bei denen das Produkt im Mischerraum durch Mischwerkzeuge bewegt wird. Zusätzlich kann die Granulierung durch sich im unteren Teil der Mischertrommel befindliche Messerköpfe beschleunigt werden. Die Granulation in diesen Mischem/Granulatoren ist bei Umfangsgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge zwischen 2 m/s und 7 m/s möglich und wird bevorzugt bei Umfangsgeschwindigkeiten zwischen 4 m/s und 5 m/s durchgeführt.

Bevorzugt eingesetzte niedertourige Mischer/Granulatoren sind beispielsweise die Pflugscharmischer der Firma

Lödige (Bundesrepublik Deutschland) und der Intensivmischer der Firma IMCATEC (Bundesrepublik Deutschland). Die erste Granulierstufe wird vorzugsweise in einer Zeit von 0,5 bis 10 Minuten durchgeführt, wobei mittlere Verweilzeiten in der ersten Granulierstufe zwischen 1 und 6 Minuten bevorzugt sind.

Als hochtouriger Mischer/Granulator werden in der zweiten Granulierstufe Mischer/Granulatoren eingesetzt, die von der zu granulierenden Mischung vertikal durchflossen werden und deren Mischwerkzeuge mit Umfangsgeschwindigkeiten von mindestens etwa 8 m/s betrieben werden können. Dabei ist es bevorzugt, daß durch eine konzentrisch in einer zylinderförmigen Mischkammer angeordneten und schnellrotierenden Welle, auf der sich die Mischwerkzeuge in Form von Mischmessern oder Schlägern befinden, das Produkt in einer spiralförmig nach unten verlaufenden Ringschicht entlang der Mischerkammerwand bei einer Umfangsgeschwindigkeit der Mischwerkzeuge von 8 m/s bis 35 m/s, vorzugsweise mit Umfangsgeschwindigkeiten von 12 m/s bis 30 m/s, zum Mischeraustritt transportiert wird. Ein geeigneter hochtouriger Mischer/Granulator ist beispielsweise der Ringschichtmischer der Firma Schugi (Niederlande). Die zweite Granulierstufe wird im allgemeinen in einer wesentlich kürzeren Zeit als die erste Granulierstufe, beispielsweise bis innerhalb 30 Sekunden, durchlaufen. Bevorzugte Granulierzeiten in der zweiten Granulierstufe betragen 0,1 bis 10 Sekunden und insbesondere 0,5 bis 2 Sekunden.

Die erfahrungsgemäß festgelegte Reihenfolge der Granulierschritte (zunächst Granulierung in einem niedertourigen Mischer/Granulator, dann in einem hochtourigen Mischer/Granulator) ermöglicht es, durch die Wahl der Verfahrensbedingungen und durch die Art der Aufteilung der Flüssigkomponenten auf beide Granulierstufen nahezu jedes gewünschte Schüttgewicht zwischen 600 und 1100 g/l gezielt einzustellen. Der Parameter der ersten Granulierstufe, durch dessen Variation das Schüttgewicht beeinflußbar wird, ist der Energieeintrag auf die zu granulierende Mischung, wobei ein hoher Energieeintrag über lange Verweilzeiten und über die Anzahl und die Drehzahl der einzusetzenden Messerköpfe erzielt wird. Durch hohe Energieeinträge werden schwere Granulate erhalten. Ähnliches gilt für die zweite Granulierstufe, bei der durch Erhöhung der Drehzahlen der Mischerwelle die Umfangsgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge und der Energieeintrag erhöht werden, wobei dies zusätzlich zu dem Abbau von Grobkornanteilen zu einer Erhöhung des Schüttgewichts führt. Ein weiterer Parameter, über den sich das Schüttgewicht zumindest geringfügig, beispielsweise um ca. 30 bis 80 g/l, insbesondere bis 60 g/l, verändert läßt, ist die Temperatur des Vorgranulats (dies ist das Granulat, das in der ersten Granulierstufe erhalten wurde) beim Eintritt in die zweite Granulierstufe. Bevorzugt sind hierbei Temperaturen des Vorgranulats von maximal 90 °C, insbesondere von 30 bis 60 °C, wobei höhere Temperaturen gegenüber tieferen Temperaturen zu Verminderungen des Schüttgewichts in der oben angegebenen Größeordnung führen.

Der wesentlichste Parameter für die Einstellung des Schüttgewichts ist die Zugabe der flüssigen Bestandteile, welche gleichzeitig als Granulierflüssigkeit dienen und welche wahlweise nur in dem ersten, niedertourigen Mischer/Granulator oder teilweise im niedertourigen Mischer/Granulator und teilweise im hochtourigen Mischer/Granulator zudosiert werden können. Dabei gilt im allgemeinen, daß durch die alleinige Zugabe von Granulierflüssigkeiten im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator höhere Schüttgewichte, beispielsweise zwischen 800 und 950 g/l, erreicht werden, während es sich zur Einstellung niedrigerer Schüttgewichte, beispielsweise von Schüttgewichten zwischen 600 und 800 g/l, empfiehlt, einen Teil der Granulierflüssigkeit erst im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator hinzuzugeben. Beispielsweise wurden für eine spezielle Rezeptur durch Zugabe der gesamten Granulierflüssigkeit im ersten Mischer/Granulator Granulate mit einem Schüttgewicht von etwa 850 g/l erhalten. Durch Zugabe von 8 Gew.-% der Granulierflüssigkeit, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator wurden für dieselbe Rezeptur Granulate mit einem Schüttgewicht von 680 g/l erhalten. Durch die Zugabe von 8,5 Gew.-% bis 10,5 Gew.-% der Granulierflüssigkeit im zweiten Mischer wurden für dieselbe Rezeptur Granulate mit einem Schüttgewicht zwischen 600 g/l und 570 g/l erhalten.

Ebenso wie es möglich ist, einen Teil der flüssigen Bestandteile erst im hochtourigen Mischer/Granulator hinzuzugeben, kann auch ein Teil der festen Bestandteile - entweder allein oder zusätzlich zu dem Teil der Granulierflüssigkeit - erst im hochtourigen Mischer/Granulator eingesetzt werden. Dabei gilt im allgemeinen, daß durch die Zugabe von Feststoffen, insbesondere von feinteiligen Feststoffen wie Zeolith-Pulver, beispielsweise Wessalith P<sup>(R)</sup> (Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland), Natriumsulfat oder Natriumcarbonat, im zweiten Mischer/Granulator das Schüttgewicht erhöht werden kann. Die Zugabe von Feststoffen in der zweiten Granulierstufe kann außerdem dazu dienen, die Weiterverarbeitbarkeit der Granulate und die Fließeigenschaften der fertigen Granulate zu verbessern.

Insgesamt ist es bevorzugt, das 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-% und insbesondere bis 95 Gew.-% der festen und flüssigen Bestandteile in dem ersten Mischer/Granulator vorgranuliert und anschließend mit 0 bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen im zweiten Mischer/Granulator vermischt und dann in das fertige, aber noch nicht getrocknete und daher ggf. noch feuchte Granulat überführt werden.

Die festen Bestandteile können als Pulver oder Granulate, die durch Granulierung oder Sprühtröcknung gewonnen wurden und ein Schüttgewicht von beispielsweise 200 bis 600 g/l aufweisen, in das Verfahren eingebbracht werden. Bei den Pulvern handelt es sich üblicherweise um Einzelkomponenten, beispielsweise Zeolith, Natriumcarbonat, Tri-

polyphosphat, Wasserglas oder Natriumsulfat, während die Granulate vorzugsweise mehrere Komponenten, zumeist auch Kleinkomponenten und flüssige Einsatzstoffe, enthalten. Es können allein Pulver oder auch allein Granulate zum Einsatz kommen.

Dabei ist es jedoch bevorzugt, daß wenigstens ein Teil der bei der Granulierung im ersten Mischer/Granulator eingesetzten Bestandteile, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-% und insbesondere 40 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die im ersten Mischer/Granulator eingesetzten festen Bestandteile, als Granulat eingesetzt werden. Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz von 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtrezzeptur der Granulate, vorzugsweise sprühgetrockneter Granulate erwiesen.

Als feste Bestandteile können im Prinzip alle bekannten festen Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Bevorzugte feste Bestandteile sind dabei Aniontenside, Buildersubstanzen, alkalische und neutrale Salze, Bleichmittel und Vergrauungsinhibitoren.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeschränkter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt.

Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z.B. aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid, sind geeignet. Auch Fettalkoholgermeische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. an Oleylalkohol, enthalten können, sind bevorzugt. Eine bevorzugte Verwendung finden dabei Gemische, in denen der Anteil der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C<sub>12</sub>, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C<sub>14</sub>, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C<sub>16</sub>, unter 3 Gew.-% auf C<sub>10</sub> und unter 10 Gew.-% auf C<sub>18</sub> verteilt sind.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-% in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Die Aniontenside werden vorzugsweise in Mengen von 3 bis 25 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der eingesetzten Bestandteile, eingesetzt. Ihr Gehalt kann jedoch auch über 15 Gew.-% hinausgehen. Bevorzugte Aniontenside sind Fettalkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Sulfosuccinate sowie Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus Fettalkylsulfaten und Sulfosuccinaten oder Fettalkylsulfaten und Fettalkylbenzolsulfonaten, insbesondere in Kombination mit Seife. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß wenigstens ein Teil der Sulfonat- und/oder Sulfat-Tenside nicht als fester Bestandteil, sondern in flüssiger Form als Bestandteil der Granulierflüssigkeit eingesetzt wird.

Als Buildersubstanzen kommen vor allem die bekannten Zeolithe sowie Phosphate, insbesondere Tripolyphosphate, in Betracht. Ihr Gehalt beträgt vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der eingesetzten Bestandteile und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Er kommt vorzugsweise als sprühgetrocknetes Pulver zum Einsatz. Bevorzugte Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze einge-

setzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Bernsteinäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen.

Als weitere organische Buildersubstanzen kommen polymere Polycarboxylate in Betracht.

- 5 Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerne Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerne der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind 10 solche Copolymerne, in denen 60 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 40 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen. Ihre relative Molekulmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%.

- 15 Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß wenigstens ein Teil, vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-% der eingesetzten (co-)polymeren Polycarboxylate nicht als fester Bestandteil, sondern in Form einer etwa 20 bis 55 Gew.-%igen wäßrigen Lösung als Bestandteil der Granulierflüssigkeit eingesetzt wird.

- Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Di-aldehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

- Zu den bevorzugt eingesetzten alkalischen Salzen gehören wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:4,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt 25 dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 1 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat, beispielsweise an amorphem oder kristallinem Natriumdisilikat, beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

- Falls Sulfate eingesetzt werden, so geschieht dies vorzugsweise in Mengen zwischen 15 und 40 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat. Es sind jedoch auch Verfahren bevorzugt, in denen kein Sulfat eingesetzt wird.

- 30 Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonate, Peroxyppyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das fertige 35 Granulat. Die Zugabe der Bleichmittel kann entweder in dem erfindungsgemäßen Granulierverfahren oder in einem nachgeschalteten Aufbereitungsschritt erfolgen. Wenn Bleichmittel, vorzugsweise Perborate und Percarbonat, in dem erfindungsgemäßen zweistufigen Granulierverfahren eingesetzt werden, dann erfolgt ihre Zugabe vorzugsweise in der zweiten Granulierstufe, wobei die Granulattemperatur 70 °C nicht überschreiten sollte. Dies kann gegebenenfalls durch Kühlung erreicht werden.

- 40 Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen 45 sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Bevorzugt werden jedoch Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon ggf. in Mischungen mit den Cellulose-Derivaten vorzugsweise in Mengen zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, insbesondere bis 3 Gew.-% eingesetzt.

- Zur Granulierung der festen Bestandteile ist eine Granulierflüssigkeit erforderlich, die entweder nur aus reinen 50 flüssigen Bestandteilen oder Mischungen aus diesen besteht oder die feste Bestandteile in gelöster und/oder suspenderter Form enthält. Die Granulierflüssigkeit wird vorzugsweise in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, eingesetzt. Sie kann insgesamt nur im ersten Mischer/Granulator oder teilweise im ersten Mischer/Granulator und teilweise im zweiten Mischer/Granulator eingesetzt werden. Dabei ist es bevorzugt, daß je nach erwünschtem Schüttgewicht 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen 55 auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, an Granulierflüssigkeit im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator zugegeben werden. Die Granulierflüssigkeit besteht dabei vorzugsweise aus flüssigen Bestandteilen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln oder aus Wasser, aus wäßrigen Lösungen und/oder aus Mischungen, die wäßrige Lösungen an sich fester Bestandteile und flüssige Bestandteile von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln enthalten.

Zu den flüssigen Bestandteilen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln gehören insbesondere nichtionische Tenside, die bei der Verfahrenstemperatur in flüssiger, d.h. pumpbarer und fließfähiger Form vorliegen. Zu diesen nichtionischen Tensiden gehören vorzugsweise Anlagerungsprodukte von 1 bis 12 Mol Ethylenoxid an primäre C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole und deren Gemische wie Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, oder an in 2-Stellung methylverzweigte primäre Alkohole (Oxoalkohole). Insbesondere werden C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO eingesetzt.

Die angegeben Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Der Gehalt der ethoxylierten Fettalkohole in den fertigen Granulaten beträgt vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei die flüssigen nichtionischen Tenside in Mischung mit niederen Polyalkylglykolen, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, eingesetzt. Bevorzugte niedere Polyalkylglykole sind Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, die eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12000, insbesondere zwischen 200 und 4000, beispielsweise bis 2000, aufweisen. Das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid zu niederem Polyalkylglykol in diesen Mischungen beträgt dabei vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 1.

Zu den bevorzugten wäßrigen Mischungen gehören auch wäßrige Alkylglykosid-Pasten, in denen Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>X</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glykose, steht. Der Oligomerisierungsgrad X, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10 und liegt vorzugsweise bei 1,2 bis 1,4.

Weiterhin gehören zu den bevorzugten wäßrigen Lösungen die bereits genannten Lösungen von (co-)polymeren Polycarboxylaten. Sie werden vorzugsweise im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator zudosiert, um schwere Granulate zu erhalten. Eine Verringerung des Schüttgewichts läßt sich vorzugsweise durch die Zugabe dieser Lösung im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator erreichen.

Pumpfähige, wäßrige Suspensionen von Zeolithen, welche vorzugsweise Stabilisatoren für diese Suspensionen enthalten, lassen sich bevorzugt im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator einsetzen. Besonders bevorzugt ist auch der Einsatz konzentrierter wäßriger Anionentensid-Lösungen und Anionentensid-Pasten. Diese werden vorzugsweise durch Neutralisation der Anionentenside in ihrer Säureform mit hochkonzentrierten wäßrigen Laugen, beispielsweise einer 45 bis 55 Gew.-%igen Natronlauge, in einer handelsüblichen Rotor-Stator-Maschine, beispielsweise einem Supraton (R), oder einem Rührkessel hergestellt. Besonders bevorzugt ist dabei die zusätzliche Mitverwendung nichtionischer Tenside, wobei die nichtionischen Tenside vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt werden, daß die Viskosität der Anionentensid-Pasten gesenkt und damit deren Verarbeitbarkeit, insbesondere Pumpbarkeit und Fließfähigkeit, verbessert wird. Diese Mischungen besitzen einen pH-Wert von mindestens 7,0, vorzugsweise von 7,5 bis 12, und werden als Bestandteile der Granulierflüssigkeit entweder im ersten oder im zweiten Mischer/Granulator zugegeben. Dabei ist es bevorzugt, daß 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, dieser Anionentensid-Niotensid-Mischungen insbesondere im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator zugegeben werden.

Im Anschluß an die zweistufige Granulierung kann eine Trocknungsstufe nachgeschaltet werden. Dies ist nicht erforderlich, wenn die Granulierflüssigkeit kein Wasser enthält, oder nicht unbedingt erforderlich, wenn die Granulierflüssigkeit Wasser nur in geringen Mengen, beispielsweise bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, enthält. Die ohne Trocknung tolerierbare Menge Wasser ist dabei stark von der jeweiligen Gesamtzusammensetzung abhängig. Enthält die Granulierflüssigkeit jedoch Wasser, gleichgültig in welcher Menge, so ist der nachfolgende Trocknungsschritt bevorzugt. Insbesondere wird diese Trocknung in der Wirbelschicht bei Zulufttemperaturen unterhalb 180 °C durchgeführt. Vorzugsweise enthält die Granulierflüssigkeit nur soviel Wasser, daß unter diesen Bedingungen maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, an Wasser verdampfen.

Das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren zeichnet sich nicht nur dadurch aus, daß es die gezielte Einstellung eines gewünschten Schüttgewichts der hergestellten Granulate ermöglicht; es werden auch Granulate erhalten, die sich durch ein sehr homogenes Kornspektrum mit geringen Grobkornanteilen auszeichnen, wobei der Anteil von Granulaten mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm und insbesondere oberhalb 1,6 mm vorzugsweise maximal 12 Gew.-% und insbesondere maximal 10 Gew.-% beträgt (Siebanalyse). Diese herausragenden Eigenschaften werden insbesondere dann erzielt, wenn der Füllgrad des ersten Mischers/Granulators auf 10 bis 80 %, vorzugsweise auf 20 bis 70 % eingestellt wird und der zweite Mischer/Granulator mit hohen Umfangsgeschwindigkeiten von etwa 25 m/s bis etwa 30 m/s betrieben wird.

Vorhandene Grobkornanteile, also Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm, vorzugsweise mit einem

Durchmesser oberhalb 1,6 mm, werden vorzugsweise abgesiebt und können vorteilhafterweise nach Zerkleinerung, beispielsweise in einer Mühle, in das kontinuierliche Herstellungsverfahren zurückgeführt werden. Dabei ist es bevorzugt, die zerkleinerten Grobkornanteile auf das Sieb zurückzuführen und somit weiteren fertigen Granulaten zuzuführen. Eine Rückführung von zerkleinerten Grobkornanteilen oder auch von Feinkornanteilen, also Granulate mit einem Durchmesser unterhalb 0,1 mm, ist ebenfalls in jeder Granulierstufe möglich.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Granulate können direkt als Wasch- und/oder Reinigungsmittel eingesetzt werden und/oder sie werden mit weiteren Mengen, vorzugsweise kleinen Mengen, beispielsweise im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, an flüssigen Niotensiden oder Niotensid-Mischungen in an sich bekannter Weise besprührt und/oder sie werden in einem Aufbereitungsschritt mit weiteren Bestandteilen, vorzugsweise granularen und insbesondere granularen und verdichteten Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln vermischt. Zu den weiteren granularen Bestandteilen gehören beispielsweise kompaktierte Bleichmittel- bzw. Bleichaktivatorgranulate, Enzym-Granulate, Schauminhibitor-Granulate, vorzugsweise konzentrierte Schauminhibitor-Granulate sowie granulare Träger für Farb- und Duftstoffe.

Als Bleichaktivatoren dienen beispielsweise mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED) und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT).

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen beispielsweise die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kiesel säure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kiesel säure. Mit Vorteil werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Dabei ist es auch möglich, daß Silikonöle und/oder Paraffinöle in dem erfindungsgemäßen zweistufigen Granulierverfahren und vorzugsweise im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator eingesetzt werden.

Zu den weiteren Bestandteilen von Waschmitteln gehören auch optische Aufheller. Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein, z.B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Besonders einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-3</sup> Gew.-%, vorzugsweise um 10<sup>-5</sup> Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthält. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux<sup>(R)</sup> (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Die optischen Aufheller bzw. die Mischungen aus optischem Aufheller und Farbstoff werden vorzugsweise in ethoxylierten Niotensiden gelöst und in bekannter Weise auf die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate aufgesprührt.

Die auf diese Art hergestellten und mit Vorteilen behafteten granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittel weisen im allgemeinen nach dem Absieben der Grobkornanteile vorzugsweise von oberhalb 1,6 mm ein Schüttgewicht zwischen 600 und 1100 g/l, vorzugsweise zwischen 700 und 950 g/l und insbesondere zwischen 750 und 850 g/l auf. Die Granulate sind trotz gegebenenfalls hoher Anteile an ethoxylierten Niotensiden nicht-fettend, staubfrei und besitzen nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung einen Anteil von Granulaten mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm von maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise maximal 20 Gew.-% und insbesondere von 6 bis 12 Gew.-%, der abgesiebt und rückgeführt wird.

Der Gehalt der Granulate an anionischen und nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, und 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, an Builder-

# EP 0 642 576 B1

substanzen. Insbesondere weisen die fertigen Granulate einen Gehalt von 7 bis 15 Gew.-% an nichtionischen Tensiden und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, an freiem, d.h. nicht-chemisch oder nicht-physikalisch gebundenem Wasser auf.

## 5 Beispiele

### Beispiel 1:

In einem Pflugscharmischer der Firma Lödige wurden bei Umfangsgeschwindigkeiten der Werkzeuge von 4 m/s und bei einer Temperatur, welche 35 °C nicht überstieg, 41 Gew.-% wasserhaltiger Zeolith NaA (Wessalith P (R), Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland), 7,01 Gew.-% Natriumcarbonat und 28,35 Gew.-% eines sprühgetrockneten Granulats der unten angegebenen Zusammensetzung homogenisiert und mit 7,07 Gew.-% einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines (co-)polymeren Polyacrylats (Sokalan CP5 (R), Handelsprodukt der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland) sowie mit 16,57 Gew.-% einer Mischung (Neutralisat) aus 8,18 Gew.-% C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure, 2,32 Gew.-% einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Natronlauge und 6,07 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohols mit 5 Ethylenoxidgruppen (EO) besprüht. Der Füllgrad dieses niedertourigen Mischers betrug etwa 50 %. Die Verweilzeit der Bestandteile in diesem Mischer betrug etwa 3 Minuten. Das Vorgranulat wurde anschließend in einem Ringschicht-Mischer der Firma Schugi maximal 1 Sekunde bei Umfangsgeschwindigkeiten der Ringschicht von etwa 30 m/s und bei Temperaturen von 35 °C granuliert und in einer Wirbelschicht bei Zulufttemperaturen von 130 °C getrocknet. Das fertige nicht-fettende, rieselfähige und nicht-staubende Granulat besaß ein Schüttgewicht von 860 g/l. Der Anteil der getrockneten Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm lag vor dem Sieben unter 12 Gew.-%.

Kornspektrum (Siebanalyse) in Gew.-% :

	> 1,6 mm	> 0,8 mm	> 0,4 mm	> 0,2 mm	> 0,1 mm	< 0,1 mm
25	9,1	28,7	32,9	26,6	2,7	--

Dieses Granulat wurde mit weiteren Bestandteilen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln wie Perborattetrahydrat, Bleichaktivator, Schauminhibitorengranulat, Enzym, Niotensid und optischem Aufheller vermischt.

Das im niedertourigen Mischer/Granulator eingesetzte sprühgetrocknete Granulat besaß folgende Zusammensetzung:

35	10	Gew.-%	C <sub>9</sub> -C <sub>13</sub> -Alkylbenzolsulfonat, Natriumsalz
	4	Gew.-%	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettsäureseife, Natriumsalz
	2,5	Gew.-%	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol mit 5 EO
	20,0	Gew.-%	Polyacrylat, Natriumsalz, (Sokalan CP5 (R))
	9,0	Gew.-%	Natriumsilikat, Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> 1 : 2,0 (?)
	42,5	Gew.-%	Natriumcarbonat
40	2,0	Gew.-%	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Natriumsalz
	Rest		Wasser, Farbstoff, optischer Aufheller

### Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt. Dabei wurde jedoch das Vorgranulat ohne die Sokalan (R) CP 5-Lösung hergestellt. Die Zugabe des Sokalans erfolgte in Form einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösung über Düsen während des zweiten Granulierschrittes. Das Schüttgewicht dieser Granulate betrug nach der Trocknung und nach der Absiebung 720 g/l. Der Grobkornanteil oberhalb 1,6 mm betrug 6 Gew.-%.

### Beispiel 3:

Beispiel 2 wurde wiederholt. Dabei wurde jedoch der zweite Granulierschritt bei Umfangsgeschwindigkeiten der Ringschicht von 17 m/s durchgeführt. Das Schüttgewicht dieser Granulate betrug nach der Trocknung und nach der Absiebung 621 g/l. Der Grobkornanteil oberhalb 1,6 mm betrug 21 Gew.-%.

### Beispiel 4:

Beispiel 1 wurde wiederholt. Dabei betrug die Temperatur des Vorgranulats beim Eintritt in die zweite Granulierstufe

48 °C. Das Schüttgewicht dieser Granulate betrug 830 g/l.

**Beispiel 5:**

- 5        Beispiel 1 wurde wiederholt. Dabei betrug die Verweilzeit im ersten Mischer bei gleichzeitiger Reduzierung der Sokalan (R) CP 5-Lösung auf 6 Gew.-% 4 Minuten. Nach Trocknung und Absiebung von 23 Gew.-% Grobkornanteilen oberhalb 1,6 mm wurde ein Schüttgewicht von 930 g/l erhalten.

**10 Patentansprüche**

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines granularen Waschmittels und/oder Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht durch eine zweistufige Granulierung in zwei hintereinandergeschalteten Mischem/Granulatoren, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten, niedertourigen Mischer/Granulator, der vom Produkt horizontal durchflossen wird und in dem die Granulation bei Umfangsgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge zwischen 2 m/s und 7 m/s möglich ist, 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator, der von der zu granulierenden Mischung vertikal durchflossen wird und dessen Mischwerkzeuge mit Umfangsgeschwindigkeiten von mindestens etwa 8 m/s betrieben werden können, das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird, wobei das entstandene Granulat in dem Umfang plastisch ist, daß es in der zweiten Granulierstufe verdichtend verformbar ist und der Anteil der Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm weniger als 25 Gew.-% beträgt.
- 25      2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierung im ersten Mischer/Granulator in einer Zeit zwischen 0,5 und 10 Minuten und im zweiten Mischer/Granulator bei Umfangsgeschwindigkeiten von 8 m/s bis 35 m/s in einer Zeit zwischen 0,1 und 30 Sekunden, vorzugsweise bis 10 Sekunden und insbesondere zwischen 0,5 und 2 Sekunden, durchgeführt wird.
- 30      3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Vorgranulats beim Eintritt in die zweite Granulierstufe zwischen 30 °C und 60 °C beträgt.
- 35      4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Teil der bei der Granulierung im ersten Mischer/Granulator eingesetzten Bestandteile, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die im ersten Mischer/Granulator eingesetzten festen Bestandteile, als Granulat eingesetzt wird, wobei der Anteil dieser Granulate, vorzugsweise sprühgetrockneter Granulate, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, beträgt.
- 40      5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-% und insbesondere bis 95 Gew.-% der festen und flüssigen Bestandteile in dem ersten Mischer/Granulator vorgranuliert und anschließend mit 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen im zweiten Mischer/Granulator vermischt und in das gegebenenfalls noch feuchte Granulat überführt werden.
- 45      6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierflüssigkeit, die gegebenenfalls feste Bestandteile in gelöster und/oder suspendierter Form enthält, in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, eingesetzt wird.
- 50      7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Granulierflüssigkeit Wasser, wäßrige Lösungen, bei der Verfahrenstemperatur in flüssiger Form vorliegende nichtionische Tenside und/oder Mischungen aus wäßrigen Lösungen und nichtionischen Tensiden vorzugsweise eine Mischung aus einer wäßrigen Anionentensidlösung und nichtionischen Tensiden, wobei die Mischung einen pH-Wert von mindestens 7,0 aufweist eingesetzt werden.
- 55      8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, an Granulierflüssigkeit, vorzugsweise eine Mischung aus einer wäßrigen Anionentensidlösung und nichtionischen Tensiden und/oder einer wäßrigen polymeren Polycarboxylat-Lösung im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator zugegeben werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllgrad des ersten Mischers/Granulators auf 10 bis 80% eingestellt wird und der zweite Mischer/Granulator mit hohen Umfangsgeschwindigkeiten von etwa 25 m/s bis etwa 30 m/s betrieben wird.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß nach der zweistufigen Granulierung die Granulate getrocknet werden, wobei die Trocknung vorzugsweise in der Wirbelschicht bei Zulufttemperaturen unterhalb 180 °C durchgeführt wird und dabei maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, an Wasser verdampfen.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Granulate in einem Aufbereitungsschritt mit weiteren Bestandteilen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln vermischt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Granulat mit einem Schüttgewicht zwischen 600 und 1100 g/l, vorzugsweise zwischen 700 und 950 g/l und insbesondere zwischen 750 und 850 g/l hergestellt wird, wobei nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung der Anteil der Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm abgesiebt und rückgeführt wird, wobei dieser Anteil maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise maximal 20 Gew.-% und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% beträgt.
- 15

20 **Claims**

1. A process for the continuous production of a granular detergent and/or cleaning composition of high apparent density by two-stage granulation in two mixer/granulators arranged in tandem, characterized in that 40 to 100% by weight, based on the total quantity of constituents used, of the solid and liquid constituents are pregranulated in a first low-speed mixer/granulator, through which the product flows horizontally and in which granulation is possible at peripheral speeds of the mixing tools of 2 m/s to 7 m/s, and the initial granules from the first granulation stage are optionally mixed with the remaining solid and/or liquid constituents and converted into granules in a second, high-speed mixer/granulator, through which the mixture to be granulated flows vertically and of which the mixing tools can be operated at peripheral speeds of about 8 m/s, the granules formed being plastic to the extent that they can be compacted in the second granulation stage and the percentage of granules larger than 2 mm in diameter being less than 25% by weight.
- 25
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that granulation in the first mixer/granulator is carried out for 0.5 to 10 minutes and, in the second mixer/granulator, for 0.1 to 30 seconds, preferably for up to 10 seconds and more preferably for 0.5 to 2 seconds at peripheral speeds of 8 m/s to 35 m/s.
- 30
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the temperature of the initial granules on entering the second granulation stage is between 30°C and 60°C.
- 40
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that at least part of the constituents used for granulation in the first mixer/granulator, preferably 10 to 100% by weight, based on the solid constituents used in the first mixer/granulator, is used in the form of granules, the percentage content of these granules, preferably spray-dried granules, being from 10 to 40% by weight, based on the formulation as whole.
- 45
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that 40 to 100% by weight, preferably 60 to 100% by weight and, more preferably, up to 95% by weight of the solid and liquid constituents are pregranulated in the first mixer/granulator and subsequently mixed with 0 to 60% by weight and preferably 5 to 40% by weight of remaining solid and/or liquid constituents and converted into the optionally still moist granules in the second mixer/granulator.
- 50
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the granulation liquid, which optionally contains solid constituents in dissolved and/or suspended form, is used in quantities of 5 to 30% by weight, based on the total quantity of constituents used.
- 55
7. A process as claimed in claim 6, characterized in that water, aqueous solutions, nonionic surfactants present in liquid form at the process temperature and/or mixtures of aqueous solutions and nonionic surfactants, preferably a mixture of an aqueous anionic surfactant solution and nonionic surfactants, the mixture having a pH value of at least 7.0, are used as the granulation liquid.

8. A process as claimed in claim 6 or 7, characterized in that 0 to 20% by weight and preferably up to 10% by weight, based on the total quantity of constituents used, of granulation liquid, preferably a mixture of an aqueous anionic surfactant solution and nonionic surfactants and/or an aqueous polymeric polycarboxylate solution, is added in the second high-speed mixer/granulator.
- 5           9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that the filling level of the first mixer/granulator is adjusted to 10 to 80% and the second mixer/granulator is operated at high peripheral speeds of around 25 m/s to around 30 m/s.
- 10         10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that, after the two-stage granulation, the granules are dried, preferably in a fluidized bed at feed air temperatures below 180°C, at most 15% by weight, based on the total quantity of constituents used, of water evaporating.
- 15         11. A process as claimed in any of claims to 10, characterized in that the granules obtained are mixed with other constituents of detergents and/or cleaning compositions in a processing step.
- 20         12. A process as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that granules with an apparent density in the range from 600 to 1100 g/l, preferably in the range from 700 to 950 g/l and more preferably in the range from 750 to 850 g/l are produced, granules larger than 1.6 mm in diameter being removed by sieving and recycled after the optional drying step, the percentage by weight of these granules being at most 25% by weight, preferably at most 20% by weight and, more preferably, from 6 to 12% by weight.

**Revendications**

- 25         1. Procédé de production en continu d'un produit de lavage et/ou d'un produit de nettoyage granuleux, ayant une densité apparente élevée par une granulation en deux étapes dans deux mélangeurs/granulateurs connectés l'un derrière l'autre, caractérisé en ce que dans le premier mélangeur/granulateur à nombre de tours faible, qui est traversé horizontalement par le produit et dans lequel la granulation à des vitesses périphériques des outils de mélange, entre 2 m/s et 7 m/s est possible, on pré-granule 40 à 100 % en poids, rapportés à la quantité globale de constituants mis en jeu, des constituants solides et liquides et dans un deuxième mélangeur/granulateur, qui est traversé verticalement par le mélange à granuler et dont les outils de mélange peuvent être actionnés avec des vitesses périphériques d'au moins environ 8 m/s, le pré-granulé provenant de la première étape de procédé est mélangé le cas échéant avec les constituants résiduels solides et/ou liquides et est transformé en granulé, le granulé formé étant plastique à la périphérie, et en ce qu'il peut être déformé dans la deuxième étape de granulation d'une manière compactante et en ce que la quantité de granulés ayant un diamètre au-dessus de 2 mm s'élève à moins de 25 % en poids.
- 30         2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la granulation dans le premier mélangeur/granulateur est effectuée pendant une durée comprise entre 0,5 à 10 minutes et dans le deuxième mélangeur/granulateur à des vitesses périphériques de 8 m/s à 35 m/s pendant une durée comprise entre 0,1 et 30 sec., de préférence jusqu'à 10 secondes et en particulier entre 0,5 et 2 secondes.
- 35         3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température du pré-granulé lors de l'entrée dans la deuxième étape de granulation est comprise entre 30°C et 60°C.
- 40         4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins une partie des constituants mis en jeu lors de la granulation dans le premier mélangeur/granulateur, de préférence de 10 à 100 % en poids, rapportés aux constituants solides mis en jeu dans le premier mélangeur/granulateur, sont utilisés sous forme de granulé, dans lequel la proportion de ces granulés, de préférence des granulés séchés par pulvérisation, s'élève en particulier de 10 à 40 % en poids, rapportés à la formulation globale.
- 45         5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on pré-granule de 40 à 100 % en poids, de préférence de 60 à 100 % en poids et en particulier jusqu'à 95 % en poids de constituants solides et liquides dans le premier mélangeur/granulateur et qu'ensuite on mélange de 0 à 60 % en poids, de préférence de 5 à 40 % en poids, de constituants solides et/ou liquides résiduels dans le deuxième mélangeur/granulateur et qu'on le convertit en granulé éventuellement encore humide.

**EP 0 642 576 B1**

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le liquide de granulation qui renferme éventuellement des constituants solides sous forme dissoute et/ou en suspension est mis en oeuvre, en quantités de 5 à 30 % en poids, rapportées à la quantité globale des constituants mis en jeu.

5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que comme liquide de granulation on met en oeuvre de l'eau, des solutions aqueuses, des agents tensioactifs non ioniques qui se présentent à la température du procédé sous forme liquide et/ou des mélanges de solutions aqueuses et d'agents tensioactifs non ioniques, de préférence un mélange à base d'une solution d'agent tensioactif anionique aqueuse et d'agents tensioactifs non ioniques, dans laquelle le mélange a une valeur de pH d'au moins 7,0.

10 8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que l'on ajoute de 0 à 20 % en poids, de préférence jusqu'à 10 % en poids, à chaque fois rapportés à la quantité globale des constituants mis en jeu, en liquide de granulation, de préférence un mélange à base d'une solution aqueuse d'agent tensioactif anionique et d'agents tensioactifs non ioniques, et/ou d'une solution aqueuse polymère de polycarboxylate, dans le deuxième mélangeur/granulateur à nombre de tours élevé.

15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le degré de remplissage du premier mélangeur/granulateur est ajusté de 10 à 80 % en poids et en ce que le deuxième mélangeur/granulateur est mis en fonctionnement à des vitesses périphériques élevées, d'environ 25 m/s à environ 30 m/s.

20 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on sèche les granulés après la granulation de la deuxième étape, le séchage étant effectué, de préférence, en couche fluidisée à des températures d'aménée de l'air en dessous de 180°C et que l'on évapore pour cela au maximum 15 % en poids d'eau, rapporté à la quantité globale de constituants mis en jeu.

25 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les granulés obtenus dans une étape de traitement sont mélangés avec des constituants supplémentaires de produits de lavage et/ou de nettoyage.

30 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on produit un granulé ayant une densité apparente comprise entre 600 et 1 100 g/l, de préférence entre 700 et 950 g/l et en particulier entre 750 et 850 g/l, procédé dans lequel après séchage effectué éventuellement, la fraction de granulés ayant un diamètre au-dessus de 1,6 mm, est séparée par tamisage et est recyclée, cette fraction représentant au maximum 25 % en poids, de préférence au maximum 20 % en poids et en particulier de 6 à 12 % en poids.

35

40

45

50

55